

JP 10 -212387

(54) RIGID VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a vinyl chloride resin compsn. which has a good processibility in kneading and gives a product excellent in surface lubricity by compounding a vinyl chloride resin with a slidability modifier comprising a rubber-composite-base graft copolymer which is formed by grafting a vinyl monomer onto a rubber composite comprising a polyorganosiloxane rubber and a polyalkyl (meth)acrylate.

SOLUTION: A slidability modifier comprising a rubber-composite-base graft copolymer formed by grafting a vinyl monomer onto a rubber composite comprising 1-99wt.% polyorganosiloxane rubber and 99-1wt.% polyalkyl (meth)acrylate gives a resin product excellent in processibility and service lubricity. The amt. of the polyorganosiloxane rubber is pref. 50-90wt.% in terms of the surface stickiness of the product. The best suited process for producing the rubber composite is emulsion polymn., and a crosslinker and a graft-crossing agent may be jointly used. Methyl methacrylate is esp. pref. as the vinyl monomer.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-212387

(43)公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 27/06

C 0 8 L 27/06

51/08

51/08

C 1 0 M 111/02

C 1 0 M 111/02

// C 1 0 N 50:08

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-16394

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(22)出願日 平成9年(1997) 1月30日

(72)発明者 伊藤 公一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 中田 章

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(54)【発明の名称】 硬質塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 混練り時に熔融分散を遅延しない優れた加工性を有し、かつ、低粘着性、高光沢などの優れたサービス滑性、および優れた耐衝撃性を有する成型品を得ることができる硬質塩化ビニル系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 塩化ビニル系樹脂(A)に対して、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体を主成分とする複合ゴム系撻動性改質剤可塑剤(B)を配合してなる硬質塩化ビニル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系樹脂（A）に対して、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体を主成分とする複合ゴム系摺動性改質剤（B）を配合してなる硬質塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複合ゴム系摺動性改質剤を配合してなる硬質塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】滑剤とは、樹脂の加熱混練工程において、ポリマー間の摩擦を低減し流動性を向上させたり、ポリマーと金属面との摩擦を低減し金属表面への付着を防止する作用を持つもの、あるいは樹脂製品表面の粘着性を低減し滑り性を付与させる作用のあるものをいう。滑剤の添加により付与された樹脂製品表面の滑性のことを特にサービス滑性と呼ぶ。

【0003】滑剤としては流動パラフィン、ポリエチレンワックスなどの炭化水素系、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸とアルコールとのエステル、脂肪酸を原料とする金属石けんなどの脂肪酸系、ポリグリコール、多価アルコールなどのアルコール系等がよく知られているが、サービス滑性を持たせるためには、多量の添加が必要となり、その結果樹脂の加工性が低下したり、また滑剤のしみだしや移行の問題が生じる。

【0004】特公昭50-3668号公報、特公昭50-37699号公報、特公昭51-063168号公報および特公昭52-781号公報には、高分子滑剤が開示されているが、これらは、塩化ビニル系樹脂の加熱混練工程の流動性向上、金属面への付着の防止には効果があるが、サービス滑性は十分とはいえない。

【0005】また、このような滑剤は、加熱混練り時の流動性や金属面への付着防止を特に必要とせず、サービス滑性のみを必要とする場合には好ましくない。

【0006】特公平7-5808号公報には、特定の構造をした非架橋ポリオルガノシロキサンに（メタ）アクリル酸エステルをグラフト重合したものを、塩化ビニル系樹脂に添加することが報告されている。ここで得られる成形品は、サービス滑性を有しているが、加熱混練り時に金属面への付着性が悪いため、混練り溶融分散を促進したい場合には適用に限界があると同時に耐衝撃性は劣る。

【0007】混練り溶融分散を遅延することなくサービス滑性を必要とする場合には、微小球カーボンなどの無機フィラーが添加されることもあるが、表面光沢が低下するなど外観が損なわれる傾向にある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、混練り時に溶融分散を遅延しない優れた加工性を有し、かつ、低粘着性、高光沢などの優れたサービス滑性、および優れた耐衝撃性を有する成型品を得ることができる硬質塩化ビニル系樹脂組成物を得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、塩化ビニル系樹脂（A）に対し、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体を主成分とする複合ゴム系摺動性改質剤（B）を配合すると、混練り溶融分散を遅延することなく加工性に優れること、加工して得られたものは低粘着性、高光沢など優れたサービス滑性、および優れた耐衝撃性を持つことを見出し本発明に至った。

【0010】すなわち、本発明の要旨とするところは、塩化ビニル系樹脂（A）に対して、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレート成分とからなる複合ゴムに1種以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体を主成分とする複合ゴム系摺動性改質剤（B）を配合してなる硬質塩化ビニル系樹脂組成物にある。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明で使用される塩化ビニル系樹脂（A）は、特に制限はなく、従来公知のもの、例えば塩化ビニル系単独重合体、後塩素化塩化ビニル重合体、部分架橋化塩化ビニル重合体、あるいは塩化ビニルと共重合可能な単量体との共重合体等の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0013】また、塩化ビニル系樹脂が50重量%上含まれる限りほかの樹脂、例えば、アクリル系樹脂、塩素化ポリエチレン等のオレフィン系樹脂などのブレンド体、アロイであってもよい。

【0014】塩化ビニルと共重合可能な単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリル酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのアルキルビニルエーテル、エチレン、プロピレン、スチレンなどの α -オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸またはその酸無水物、塩化ビニリデン、臭化ビニル、各種ウレタンなどが挙げられ、これらは単独であるいは2種以上を組み合わせて用いられる。このような共重合体の中で、特に好ましいものとしては、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合

体、塩化ビニル-エチレン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸共重合体、および塩化ビニル-ウレタン共重合体が挙げられる。

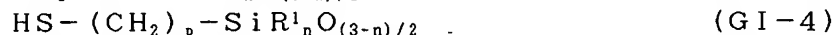
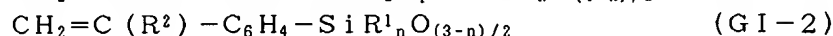
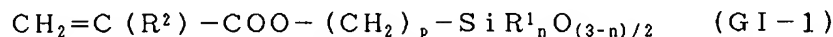
【0015】これらの塩化ビニル系樹脂は、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いられ、その平均重合度は300~10,000の範囲にあることが好ましく、平均重合度の異なるものを適宜ブレンドして用いられることもある。該平均重合度が300未満では十分な強度が得られないし、10,000を超えると加工性が低下する傾向にある。

【0016】本発明で使用する複合ゴム系摺動性改質剤(B)は、ポリオルガノシロキサンゴム成分1~99重量%とポリアルキル(メタ)アクリレート成分99~1重量%(各成分の合計量が100重量%)から構成される複合ゴムに、1種以上のビニル系単量体がグラフト重合された共重合体を主成分とする。

【0017】上記複合ゴムの代わりに、特公平7-5808号公報記載の非架橋ポリオルガノシロキサンやポリオルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ)アクリレート成分のいずれか1種類あるいはこれらの単純混合物をゴム源として使用しても、本発明の樹脂組成物の有する特徴は得られず、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分が複合一体化されてはじめて優れた加工性、サービス滑性を兼ね備えた樹脂組成物を得ることができる。

【0018】複合ゴムを構成する2種の成分は、ポリオルガノシロキサンゴム成分が1~99重量%、ポリアルキル(メタ)アクリレート成分が99~1重量%(ただし、両成分の合計量は100重量%)の範囲であることが好ましい。

【0019】得られる成形品の表面の粘着性の点から、ポリオルガノシロキサンゴム成分が30~90重量%の範囲がより好ましく、さらには50~90重量%がより好ましい。



(式中、 R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、またはフェニル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 n は0、1または2、 p は1~6の数を示す。)

上記式(GI-1)の単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシシロキサンは、グラフト効率が高いため有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。

【0026】なお、上記式(GI-1)の単位を形成し得るものとしてメタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 β -メタクリロイルオキシエチルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシ

【0020】上記複合ゴムはどのような方法で製造されても良いが、乳化重合法が最適であり、まずポリオルガノシロキサンのラテックスを調製し、次にアルキル(メタ)アクリレートの合成用単量体をポリオルガノシロキサンラテックスの粒子に含浸させてから前記合成用単量体を重合するのが好ましい。

【0021】上記複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサンゴム成分は、以下に示すオルガノシロキサンおよび架橋剤(CI)を用いて乳化重合により調製することができ、その際、さらにグラフト交叉剤(GI)を併用することもできる。

【0022】オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種の環状体が挙げられ、好ましく用いられるのは3~6員環である。例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して用いられる。これらの使用量はポリオルガノシロキサン成分中50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。

【0023】架橋剤(CI)としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。特に4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエトキシシランが特に好ましい。架橋剤の使用量はポリオルガノシロキサン成分中0.1~30重量%である。

【0024】グラフト交叉剤(GI)としては、次式で表される単位を形成し得る化合物等が用いられる。

【0025】

シジメチルシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0027】上記式(GI-2)の単位を形成し得るものとしてビニルシロキサンが挙げられ、具体例としては、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンが挙げられる。

【0028】上記式(GI-3)の単位を形成し得るも

のとしてp-ビニルフェニルジメチルシランが挙げられる。また、式(GI-4)の単位を形成し得るものとして、 γ -メルカプトプロピルジメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルジエチルジメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0029】グラフト交叉剤(GI)の使用量はポリオルガノシロキサン成分中、0~10重量%であり、好ましくは0.5~5重量%である。

【0030】このポリオルガノシロキサン成分のラテックスの製造は、例えば米国特許第2,891,920号明細書、同第3,294,725号明細書等に記載された方法を用いることができる。本発明の実施では、例えばオルガノシロキサンと架橋剤(CI)および所望によりグラフト交叉剤(GI)の混合溶液とを、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水と剪断混合する方法により製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸はオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩等を併用するとグラフト重合を行う際にポリマーを安定に維持するのに効果があるので好ましい。

【0031】次に、上記複合ゴムを構成するポリアルキル(メタ)アクリレート成分は、以下に示すアルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(CII)およびグラフト交叉剤(GII)を用いて合成することができる。

【0032】アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられ、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0033】架橋剤(CII)としては、例えばエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

【0034】グラフト交叉剤(GII)としては、例えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤並びにグラフト交叉剤は単独であるいは2種以上併用して用いられる。これら架橋剤およびグラフト交叉剤の合計の使用量はポリアルキル(メタ)アクリレート成分中0.1~20重量%である。

【0035】ポリアルキル(メタ)アクリレート成分の

重合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤およびグラフト交叉剤を添加し、ポリオルガノシロキサン粒子へ含浸させた後、通常のラジカル重合開始剤を作用させて行う。重合の進行と共にポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分との複合ゴムのラテックスが得られる。なお本発明の実施に際しては、この複合ゴムとしてポリオルガノシロキサン成分の主骨格がジメチルシロキサンの繰返し単位を有し、ポリアルキル(メタ)アクリレート成分の主骨格がn-ブチルアクリレートの繰返し単位を有する複合ゴムが好ましく用いられる。

【0036】このようにして乳化重合により調製された複合ゴムは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能であり、またポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分はアセトン、トルエン等の通常の有機溶剤では抽出分離できない。この複合ゴムをトルエンにより90℃で12時間抽出して測定したゲル含量は80重量%以上である。

【0037】この複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル化合物等の各種のビニル系単量体が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上組み合わせ用いられる。これらビニル系単量体のうちメタクリル酸エステルが好ましく、メチルメタクリレートが特に好ましい。

【0038】本発明で使用される複合ゴム系撻動性改質剤(B)の配合量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、0.1~50重量部、好ましくは5~30重量部、さらに好ましくは10~20重量部の範囲である。

【0039】複合ゴム系撻動性改質剤(B)における上記複合ゴムと上記ビニル系単量体の割合は、このグラフト共重合体の重量を基準にして複合ゴム5~95重量%、好ましくは25~90重量%およびビニル系単量体5~95重量%、好ましくは10~75重量%が好ましい。ビニル系単量体が5重量%未満では樹脂組成物中でのグラフト共重合体の分散性が悪くなり加工性が低下し、また95重量%を超えると滑性が著しく低下する。

【0040】複合ゴム系撻動性改質剤(B)は、上記ビニル系単量体を複合ゴムのラテックスに加えラジカル重合技術によって一段であるいは多段で重合させて得られる。グラフト共重合体ラテックスは、好ましくは塩化カルシウム、酢酸カルシウム、または硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固するこ

とにより分離、回収することができる。

【0041】本発明の樹脂組成物には、また、その物性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂のコンパウンド時、混練時、成形時に、慣用の安定剤、充填剤などを添加することができる。

【0042】該安定剤としては、例えば三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、ケイ酸鉛などの鉛系安定剤、カリウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛等の金属と2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ペヘン酸等の脂肪酸から誘導される金属石けん系安定剤、アルキル基、エステル基と脂肪酸塩、マレイン酸塩、含硫化物から誘導される有機スズ系安定剤、Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca-Sn系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Sn系、Pb-Ba-Ca系等の複合金属石けん系安定剤、バリウム、亜鉛などの金属基と2-エチルヘキサン酸、イソデカン酸、トリアルキル酢酸などの分岐脂肪酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸などの不飽和脂肪酸、ナフテン酸などの脂肪環族酸、石炭酸、安息香酸、サリチル酸、それらの置換誘導体などの芳香族酸といった通常二種以上の有機酸から誘導される金属塩系安定剤、これら安定剤を石油系炭化水素、アルコール、グリセリン誘導体などの有機溶剤に溶解し、さらに亜リン酸エステル、エポキシ化合物、発色防止剤、透明性改良剤、光安定剤、酸化防止剤、プレートアウト防止剤、滑剤等の安定化助剤を配合してなる金属塩液状安定剤等といった金属系安定剤のほか、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化植物油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステルなどのエポキシ化合物、リングがアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシル基などで置換され、かつプロピレングリコールなどの2価アルコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、などの芳香族化合物を有する有機亜リン酸エステル、BHTや硫黄やメチレン基などで二量体化したビスフェノールなどのヒンダードフェノール、サリチル酸エステル、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ヒンダードアミンまたはニッケル錯塩の光安定剤、カーボンブラック、ルチル型酸化チタン等の紫外線遮蔽剤、トリメロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどの多価アルコール、β-アミノクロトン酸エステル、2-フェニルインドール、ジフェニルチオ尿素、ジシアンジアミドなどの含窒素化合物、ジアルキルチオジプロピオン酸エステルなどの含硫黄化合物、アセト酢酸エステル、デヒドロ酢酸、β-ジケトンなどのケト化合物、有機珪素化合物、ほう酸エステルなどといった非金属系安定剤が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて用いられる。

【0043】充填剤としては、例えば、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウムなどの炭酸塩、酸化チタン、クレー、タルク、マイカ、シリカ、カーボンブラック、グラファイト、ガラスビーズ、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維のような無機質系のもの、ポリアミド等のような有機繊維、シリコーンのような有機質系のもの、木粉のような天然有機物が挙げられる。

【0044】その他、MBS、ABS、AES、NBR、EVA、塩素化ポリエチレン、アクリルゴム、複合ゴム系グラフト共重合体、熱可塑性エラストマーなどの衝撃強度改質剤、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体などの加工助剤、流動パラフィン、低分子量ポリエチレンなどの純炭化水素、ハロゲン化炭化水素、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸などの脂肪酸、脂肪酸アミドなどの脂肪酸アミド、グリセリドなどの脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル(エステルワックス)、金属石けん、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール、ポリグリセロールの部分エステルなどのエステル、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体など、これら滑剤、塩素化パラフィン、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、ハロゲン化合物などの難燃剤、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、イミド系共重合体、スチレン・アクリロニトリル系共重合体などの耐熱向上剤、離型剤、結晶核剤、流動性改良剤、着色剤、帯電防止剤、導電性付与剤、界面活性剤、防曇剤、発泡剤、抗菌剤等を添加することができる。

【0045】本発明の樹脂組成物を製造するための方法に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。しかしながら一般に熔融混合法が望ましい。少量の溶剤の使用も可能であるが、一般に必要ない。装置としては特に押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等を例として挙げることができ、これらを回分的または連続的に運転する。成分の混合順は特に限定されない

【0046】

【実施例】以下の実施例および比較例により、本発明をさらに詳しく説明する。説明文中の「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0047】(参考例1) 複合ゴム系グラフト共重合体(S-1)の製造

テトラエトキシシラン2部、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300

kg/cm²の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.4に中和し、重合を完結しポリオルガノシロキサンラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は89.5%であり、ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.16μmであった。また、このラテックスをイソプロパノールで凝固乾燥し固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ91.4%であった。

【0048】上記ポリオルガノシロキサンラテックスを250部採取し攪拌機を備えたセパラブルフラスコにいれ、蒸留水120部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温し、n-ブチルアクリレート9.7部、アリルメタクリレート0.3部およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.56部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.22μmであった。また、このラテックスを乾燥し固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ97.3%であった。

【0049】この複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.06部とメチルメタクリレート15部との混合液を70℃にて15分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、96.4%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5%の熱水200部中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後75℃で16時間乾燥し、粉末状の複合ゴム系グラフト共重合体S-1を96.9部得た。

【0050】(参考例2)複合ゴム系グラフト共重合体(S-2、3)の製造

表1に示す仕込み組成以外はS-1と同様の方法で複合ゴム系グラフト共重合体S-2、S-3を作製した。

【0051】(参考例3)アクリル系グラフト共重合体(S-4)の製造

攪拌機を備えたセパラブルフラスコに蒸留水295部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温し、n-ブチルアクリレート83.3部、アリルメタクリレート1.7部およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.4部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオ

ルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.22μmであった。また、このラテックスを乾燥し固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ97.3%であった。

【0052】この複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.06部とメチルメタクリレート15部との混合液を70℃にて15分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。

【0053】メチルメタクリレートの重合率は、97.2%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5%の熱水200部中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後75℃で16時間乾燥し、粉末状のアクリル系グラフト共重合体S-4を得た。

【0054】(参考例5)ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体(S-5)の製造

参考例1におけるポリオルガノシロキサンラテックス285部に、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.06部とメチルメタクリレート15部との混合液を70℃にて15分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、97.4%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5%の熱水200部中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後75℃で16時間乾燥し、粉末状のポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体S-5を得た。

【0055】(参考例6)グラフト共重合体(S-6)の製造

γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン99.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kg/cm²の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.4に中和し、重合を完結しポリオルガノシロキサンラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は87.5%であり、ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.17

μmであった。また、このラテックスをイソプロパノールで凝固乾燥し固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところすべて溶解した。

【0056】上記ポリオルガノシロキサンラテックスを309部採取し攪拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水61部を加え、窒素置換をしてから70℃に昇温し、次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を仕込み、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.04部とメチルメタクリレート10部との混合液を10分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、グラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、99.4%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5%の熱水200部中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後75℃で16時間乾燥し、粉末状のグラ

| | |
|-----------------------|------------|
| 配合； 塩化ビニル樹脂 (重合度1100) | 100部 |
| ジブチル錫メルカプチド | 2部 |
| 炭酸カルシウム | 5部 |
| 紫外線吸収剤 | 0.3部 |
| MBS耐衝撃性改質剤 | 6部 |
| 滑剤 | 0.05、5、15部 |

なお、加工性の評価は、関西ロール(株)6インチテストロール機を用いて、180℃、15rpmで混練りし、配合物が溶融し巻き付くまでの時間を測定した。

【0060】5分混練り後、ガラス板に挟み、シートを得た。

【0061】シートの表面外観は目視にて評価した。○は外観がよいもの、×が外観が悪いものとした耐衝撃性は、上記配合で180℃調温した25mmφ単軸押出機により、1/2" x 1/4"角棒を押し出し、ASTM D256の方法によって評価した。

【0062】シートの滑性は、2枚のシートを重ね合わせ、滑り性を評価した。滑り性が滑剤を入れないときに比較して、非常に向上した場合を◎、明らかに向上した場合○、差が認められないか、差があっても小さい場合を×とした。

【0063】滑剤を添加しない系は、速やかにロールに巻き付くが、得られたシートは、滑り性は認められなかった。

フト共重合体S-6を96.9部得た。

【0057】(実施例1~5、比較例1~6)上記参考例で得られたグラフト共重合体S-1~6のほか、商業的に入手可能な三菱レイヨン(株)社製、ポリアクリル酸エステル系滑剤"メタブレンL-1000"、三井石油化学(株)社製、ポリエチレン系ワックス"ハイワックス220MP"を表1に示す量だけ、下記塩化ビニル樹脂配合に添加し、表1に示す物性評価を行った。

【0058】上記参考例で得られたグラフト共重合体S-1~5のほか、商業的に入手可能な三菱レイヨン(株)社製、ポリアクリル酸エステル系滑剤"メタブレンL-1000"、三井石油化学(株)社製、ポリエチレン系ワックス"ハイワックス220MP"を表1に示す量だけ、下記塩化ビニル樹脂配合に添加し、表1に示す物性評価を行った。

【0059】

【0064】複合ゴム系グラフト共重合体S-1~3においては、速やかにロールに巻き付き、滑り性は良く、外観も良好であった。更に、衝撃強度は向上した。

【0065】一方、アクリル系グラフト共重合体S-4、あるいは三菱レイヨン(株)社製ポリアクリル酸エステル系滑剤"メタブレンL-1000"系は、滑り性が認められずサービス滑性が悪く、また、シリコーン系グラフト共重合体S-5、S-6あるいは三井石油化学(株)社製ポリエチレン系ワックス"ハイワックス220MP"はロール巻き付きが遅く加工性が悪かった。また、いずれの場合も、衝撃強度は低下する傾向を示した。

【0066】シリコーン系グラフト共重合体S-5、S-6を用いた場合は、成形外観の悪いものとなった。また、配合の混練りが効かないためか衝撃強度は低下する傾向にあった。

【0067】

【表1】

| | | 共重合体 | | | | | 巻き付き 時間 (秒) | シート外 観 | シート滑 り性 | アイソット 衝撃強度 (kgcm/cm) |
|------|-------------|------|------|-----|-----|----------|-------------------|-----------|------------|----------------------------|
| | | PSi | BA | AMA | MMA | 添加 部数 | | | | |
| 実施例1 | S-1 | 80 | 9.7 | 0.3 | 10 | 0.5 | 43 | ○ | ○ | 18 |
| 実施例2 | " | " | " | " | " | 5 | 47 | ○ | ○ | 132 |
| 実施例3 | " | " | " | " | " | 15 | 56 | ○ | ◎ | 138 |
| 実施例4 | S-2 | 35 | 53.4 | 1.6 | 10 | 15 | 43 | ○ | ◎ | 130 |
| 実施例5 | S-3 | 5 | 82.5 | 2.5 | 10 | 15 | 32 | ○ | ○ | 131 |
| 比較例1 | - | - | - | - | - | - | 33 | ○ | × | 12 |
| 比較例2 | S-4 | - | 88.2 | 1.8 | 10 | 5 | 30 | ○ | × | 21 |
| 比較例3 | S-5 | 90 | - | - | 10 | 5 | 150 | × | ◎ | 10 |
| 比較例4 | S-6 | 90 | - | - | 10 | 5 | 290 | × | ◎ | 9 |
| 比較例5 | メタブレンL-1000 | | | | | 0.5 | 54 | ○ | × | 11 |
| 比較例6 | ハイワックス22OMP | | | | | 0.5 | 175 | ○ | ○ | 8 |

【0068】PSi：ポリオルガノシロキサンゴム成分

BA：ブチルアクリレート

AMA：アリルメタクリレート

MMA：メチルメタクリレート

【0069】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、混練り

溶融分散を遅延することなく加工性に優れ、加工して得られた成型物は低粘着性、高光沢など優れたサービス滑性を有し、特に建物の壁材、床材、窓枠材、インテリア材、自動車の内装材、窓枠、部品、玩具、文房具など、人体と接触したり、材料同士が接触し擦れあう分野、さらに意匠性が必要とされる分野に利用される。